

550625

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085339 A1

(51) 国際特許分類⁷: C04B 35/547, H01G 4/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003883

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-086830 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県

川口市本町4-1-8 Saitama (JP). 独立行政法人物質・
材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATE-
RIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば
市千現1丁目2-1 Ibaraki (JP). 日東電工株式会社
(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5670041
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 平井 伸治 (HIRAI, Shinji) [JP/JP]; 〒0500082
北海道室蘭市寿町1-13-13 Hokkaido (JP).

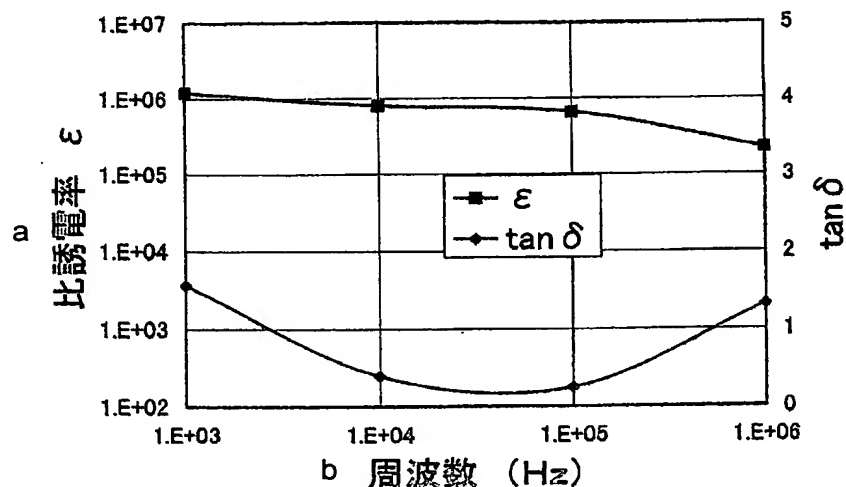
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 聡之
(NISHIMURA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒3050032 茨城県
つくば市竹園3丁目15 106棟205号室 Ibaraki (JP). 上
村 揚一郎 (UEMURA, Yoichiro) [JP/JP]; 〒3001232
茨城県牛久市上柏田3-66-2 Ibaraki (JP). 森田 成紀

[続葉有]

(54) Title: HIGH DIELECTRIC MATERIAL COMPOSED OF SINTERED BODY OF RARE EARTH SULFIDE

(54) 発明の名称: 希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料



a...RELATIVE DIELECTRIC CONSTANT ϵ

b...FREQUENCY (Hz)

(57) Abstract: A high dielectric material having a high dielectric constant which is especially useful as a material for high-capacitance capacitors is disclosed. The high dielectric material is composed of a sintered body of a rare earth sulfide which has a crystal structure of tetragonal β -phase, a chemical composition of Ln_2S_3 (wherein Ln represents a rare earth metal), a frequency domain within the range of 0.5-1,000 kHz, and a relative dielectric constant of more than 1,000 at room temperature.

(57) 要約: 特に、大容量コンデンサー材料として有用な、大きな誘電率を有する高誘電材料の提供。結晶構造が正方晶の β 型であり、化学組成が Ln_2S_3 (

[続葉有]

WO 2004/085339 A1



(MORITA, Shigenori) [JP/JP]; 〒5670041 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 太田 道広 (OHTA, Michihiro) [JP/JP]; 〒0500072 北海道室蘭市高砂町3-17-1-201 Hokkaido (JP). 五十嵐 一雅 (IGARASHI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒5670041 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

1 希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料

技術分野

5 本発明は、特に、大容量コンデンサー材料として有用な、大きな誘電率を有する、希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料に関する。

背景技術

10 以前から、大きな誘電率を持つ物質の探索研究が行なわれてきた。例えば、リラクサー(relaxor)と呼ばれる、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、ニオブ(Nb)を含む拡散相を持つ、ペロブスカイト構造の強誘電体(非特許文献1、2)や、半導体のチタン酸バリウム又はチタン酸ストロンチウムを母体として、非常に薄い絶縁性の境界層を利用し、みかけの誘電率を大きくした焼結体(非特許文献3)等がある。

非特許文献1 S.E. Park, M.L. Mulvihill, G. Risch and T.R. Shrout, 「The effect of Growth Conditions on the Dielectric Properties of Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Single Crystals」, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) pp. 1154-1158

15 非特許文献2 「誘電体材料の特性と測定・評価および応用技術」, 技術情報協会, 2001年, p 292

非特許文献3 M. Fujimoto and W.D. Kingery, 「Microstructure of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and Resultant Electrical Properties」, J. Am. Ceram. Soc., 68(1985) 169-173

1 発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

大きな誘電率を持つ物質について、リラクサーでは、単結晶の形で研究されており、コンデンサーへの応用に関しては、形状と強度に問題がある。また、誘電率の温度依存性が大きく、強誘電体転移点近傍の温度では大きな誘電率を示すが、報告された誘電率の値は、室温付近で数千程度である。

境界層を利用した半導体コンデンサーの場合、境界層の厚さが非常に薄く、また均一性を欠いているため、耐電圧又は電氣的なショックに対する耐性に問題がある。

10 ディスク型コンデンサーの容量 F 、は、誘電体の誘電率を ϵ 、電極方向の厚さを d 、電極面積を S 、としたとき $F \propto \epsilon \cdot S/d$ で表される。積層型セラミックコンデンサーでは、電極と誘電体を交互に積層させ、 S を大きくし、 d を小さくすることで F の大きなコンデンサーを可能としている。

15 積層コンデンサーで利用されている誘電体は大きな誘電率を有するチタン酸バリウムが主であるが、この物質においても、リラクサーと同様、大きな誘電率を示すのは強誘電体転移点近傍の温度であり、その温度は、純粋な結晶では約120℃近傍である。大きな容量を有するコンデンサーを常温で利用するためには、このチタン酸バリウムに他の元素を添加する等、種々の加工を加えることで転移温度を下げている、そのため温度安定性、経時変化等に問題が生じている。

20 (課題を解決するための手段)

本発明者らは、これまで、ランタン硫化物系焼結体が優れた熱電特性を有することを報告した(下記文献参照)。

- 1 ①平井 伸治 他「 α - La_2S_3 の合成と熱電特性」, 日本金属学会秋期 (第125回) 大会講演概要, 1999年11月, p317
- ②平井 伸治 他「ランタノイド系二元系硫化物の合成と焼結」, 金属, Vo. 70, No. 8, 2000年, pp629-635
- 5 ③平井 伸治 他「耐火材料や熱電材料として期待されるランタノイド二元系硫化物」, 金属, Vo. 70, No. 11, 2000年, pp960-965
- ④上村 揚一郎 他「Pdを添加した La_2S_3 常圧焼結体の熱電特性」, 日本物理学会 2001年秋期大会講演概要集, 第56巻, 第2号, 第4分冊, 2001年, p530
- ⑤特開2001-335367号公報
- 10 ランタン硫化物は低温安定相である斜方晶の α 相から、正方晶で電氣的に絶縁体の β 相、さらに Th_3P_4 型の立方晶で半導体の γ 相へと不可逆的に変態する。
- したがって、強度に優れた緻密性の焼結体を得るために行なう高温での焼結では、 γ 相が主体となり、誘電特性は得られない。一方、酸素濃度が0.9重量%を越える硫化ランタン原料を、1500℃の高温で焼結しても、 γ 相は現れず、 β 相
- 15 のままで緻密な焼結体を得られる。
- すなわち、本発明は、(1) 結晶構造が正方晶の β 型であり、化学組成が Ln_2S_3 (ただし、 Ln は希土類金属) で示され、周波数領域が0.5 kHz~1,000 kHzの範囲で、室温における比誘電率の値が1,000を越える希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料である。
- 20 また、本発明は、(2) 希土類が、ランタン (La)、プラセオジウム (Pr)、セリウム (Ce)、ネオジウム (Nd) の少なくとも1種であることを特徴とする上記 (1) の高誘電材料である。

1 また、本発明は、(3) β 型三二硫化物の結晶構造が、高温において、 γ 型に
転移するのを阻害する白金が添加されたことを特徴とする上記 (1) 又は (2)
の高誘電材料である。

5 また、本発明は、(4) 上記 (1) から (3) のいずれか一の高誘電材料を用
いたことを特徴とするコンデンサー、である。

10 本発明の β 型構造をした誘電材料は、室温において、誘電率が 100,000
から 1,000,000 を超え、周波数範囲が 0.5 kHz から 1,000 kHz に
おいては、その値の変化を一桁程度にとどめることが出来、 $\tan \delta$ の値は 0 と 2 の
間である。また、本誘電材料の誘電率の温度依存性は、周波数を 1 kHz としたと
15 き約 200 K から約 370 K の範囲で温度と共に増加するが、一桁以内にとどめる
ことができる。

20 本発明では、大きな誘電率を有する希土類硫化物をバルク状の成形体として提
供できることから、任意の形状をし、かつ機械的強度に優れた大きな容量のコン
デンサーの作製が可能となる。また、大きな誘電率を持つ誘電体を得るのに特に
15 不純物添加等の加工を必要としない。したがって、積層型コンデンサーの作製に
おいて、大きな誘電率を持つ誘電体を利用すれば、一層、大容量で、安定性の良
いコンデンサーの作製が可能となる。

図面の簡単な説明

20 第 1 図は、実施例 1 のプラズマ焼結法で作製した硫化ランタン (La_2S_3) 焼結
体の、印加周波数と比誘電率の関係を示すグラフである。第 2 図は、実施例 2 の
ホットプレス法で作製した白金添加硫化ランタン (La_2S_3) 焼結体の、印加周波

1 数と比誘電率の関係を示すグラフである。第3図は、実施例2のホットプレス法で作製した白金添加硫化ランタン (La_2S_3) 焼結体の、印加周波数 1 kHz での比誘電率と測定温度との関係を示すグラフである。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明は、上記のと通りの構成からなる高誘電材料であるが、該材料は希土類硫化物 (Ln_2S_3) の粉末を原料とし、常圧焼結法、ホットプレス法、プラズマ焼結法等の方法で製造する。

10 希土類硫化物原料の酸素濃度を 0.9 重量%以上とすることで、1500℃以下の焼結温度では、焼結体の構造は β 型構造となる。希土類硫化物を構成する希土類元素のうち、ランタン (La)、プラセオジウム (Pr)、セリウム (Ce)、ネオジウム (Nd) の少なくとも1種が好ましいのは、それらが電氣的に絶縁体である正方晶の β 型構造を有することから、大きな誘電率を持つからである。

15 また、 β 型構造の希土類硫化物に元素を添加した場合、無添加のものと比較して、 γ 型への転移を低温で可能にする元素と、逆に、高温まで、その転移を阻害する元素がある。この理由は、 β 型に含まれている酸素との反応性に依存すると考えられるが、正確なことはまだ不明である。白金は γ 型への転移を阻害する元素であり、希土類硫化物の β 型構造を利用する本発明の誘電材料においては、有用な添加元素である。

20 例えば、希土類硫化物の原料粉末に、白金を添加したものを出発原料として焼結体を製造するには下記の方法を用いる。不純物としての酸素含有量が 0.9 質量%以上の組成式 Ln_2S_3 (Ln は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,

1 Er, Tm, Yb, Luの群から選ばれる少なくとも1種)で表される β 型ランタノイド
三硫化物粉末に白金粉末を混合し、成型後又は成型と同時に1300℃から1
700℃の温度範囲で焼結する。白金粉末は平均粒径50 μ m以下で、混合量は
1.5質量%以下が好ましい。

5 上記の誘電材料を用いてコンデンサーを製作するには、円板型に成形し、円板
の上下を金属電極で挟めばよい。電極としての金属等の種類は、特に限定されな
い。また、より大きな容量のコンデンサーを得るには、電極と誘電材料を交互に
積層した、積層型コンデンサーとする。

実施例1

10 プラズマ焼結法により、硫化ランタン(La₂S₃)粉末(高純度化学(株)製、
酸素濃度1重量%、粒径は、約0.1~100 μ m、使用量は約4g)を、15
00℃、30MPaで30分間保持することで、焼結した。得られた試料は円板で、
直径が15.0mm、厚みが4.24mm、のディスク型コンデンサーの形状をして
いる。電極は直径10.0mmの金蒸着膜を使用した。この試料のコンデンサーと
15 しての容量は、数10~数100nFであった。また、この試料の結晶構造は正方
晶である β 型であり、室温での比誘電率(ϵ)は、第1図に示すように、1kHz
の周波数で約1,000,000であり、tan δ は約1.6であった。

実施例2

20 硫化ランタン(La₂S₃)粉末に1.5重量%の白金粉末を加えた試料を、15
00℃、20MPaで10分間保持するホットプレス法により、焼結した。得られ
た試料の形状は円板で、直径が15.0mm、厚みが約4mm、電極は上下全面に銀
ペーストを塗布したものを使用した。この試料の構造は正方晶の β 型であった。

- 1 この試料の室温での比誘電率 (ϵ) は、第2図に示すように、1 kHzで約40,000であり、周波数の増加とともに減少し、1,000 kHzでは約4,000であった。第3図に、印加周波数1 kHzでの比誘電率 (ϵ) と測定温度 (K) との関係を示す。比誘電率の値は約160 Kでの約5,000から約370 Kでの34,000まで温度上昇と共に増加した。
- 5

実施例3

- プラズマ焼結法により、硫化プラセオジウム (Pr_2S_3) 粉末を、1500℃、30 MPaで10分間保持することで、焼結した。得られた試料は結晶構造が正方晶である β 型であった。この試料の誘電率は室温、70 kHzの周波数で、約140,000であった。
- 10

比較例1

- ランタノイド系列に属するサマリウムについて、プラズマ焼結法により、硫化サマリウム (Sm_2S_3) 粉末を、1250℃、30 MPaで10分間保持することで、焼結した。得られた試料は結晶構造が立方晶である γ 型であった。この試料の誘電率は室温、1 kHz～10 MHzの周波数範囲で約40であった。
- 15

産業上の利用可能性

- 大きな誘電率を有する物質は、電気回路の小型化に伴って、その必要性を増加させている。小型で大きな容量を持つコンデンサーを得るためには、大きな誘電率を持つ材料が必要となるが、本発明で提供する正方晶構造をした希土類硫化物は、非常に大きな誘電率を有するため、エレクトロニクス分野において利用される。大きな誘電率を持つ誘電体を提供することで、小型でありながら、大きな電
- 20

1 気容量を有するコンデンサーを得ることが出来、微小回路設計が容易になる。

5

1 0

1 5

2 0

請求の範囲

1. 結晶構造が正方晶の β 型であり、化学組成が L_nS_3 （ただし、 L_n は希土類金属）で示され、周波数領域が0.5 kHz～1,000 kHzの範囲で、室温における比誘電率の値が1,000を越える希土類硫化物の焼結体からなる高誘電材料。

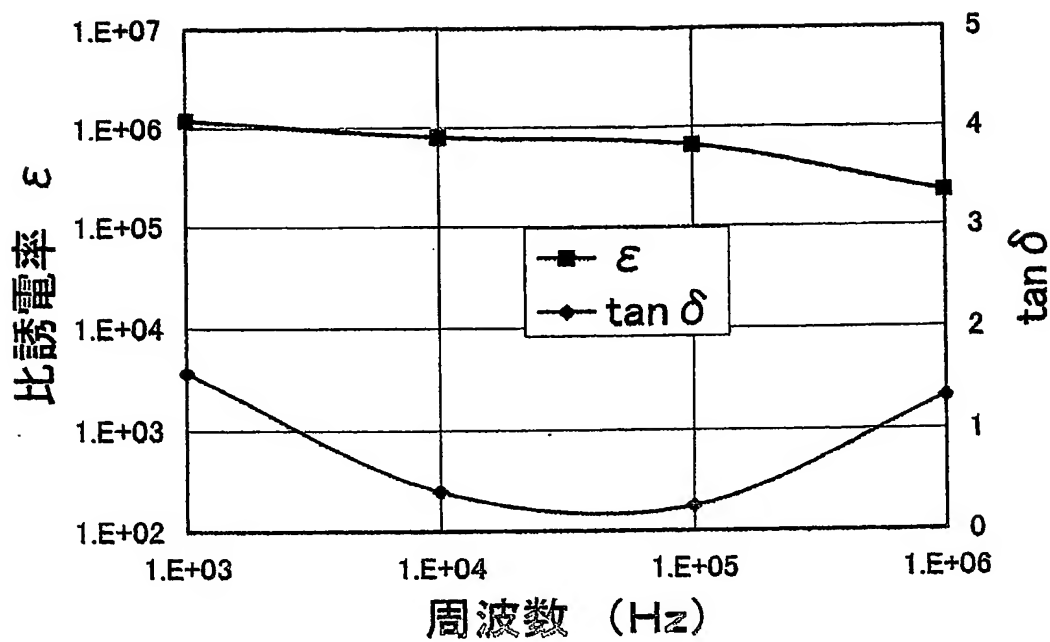
2. 希土類が、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、セリウム（Ce）、ネオジウム（Nd）の少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の高誘電材料。

3. β 型三二硫化物の結晶構造が、高温において、 γ 型に転移するのを阻害する白金が添加されたことを特徴とする上記（1）又は（2）の高誘電材料。

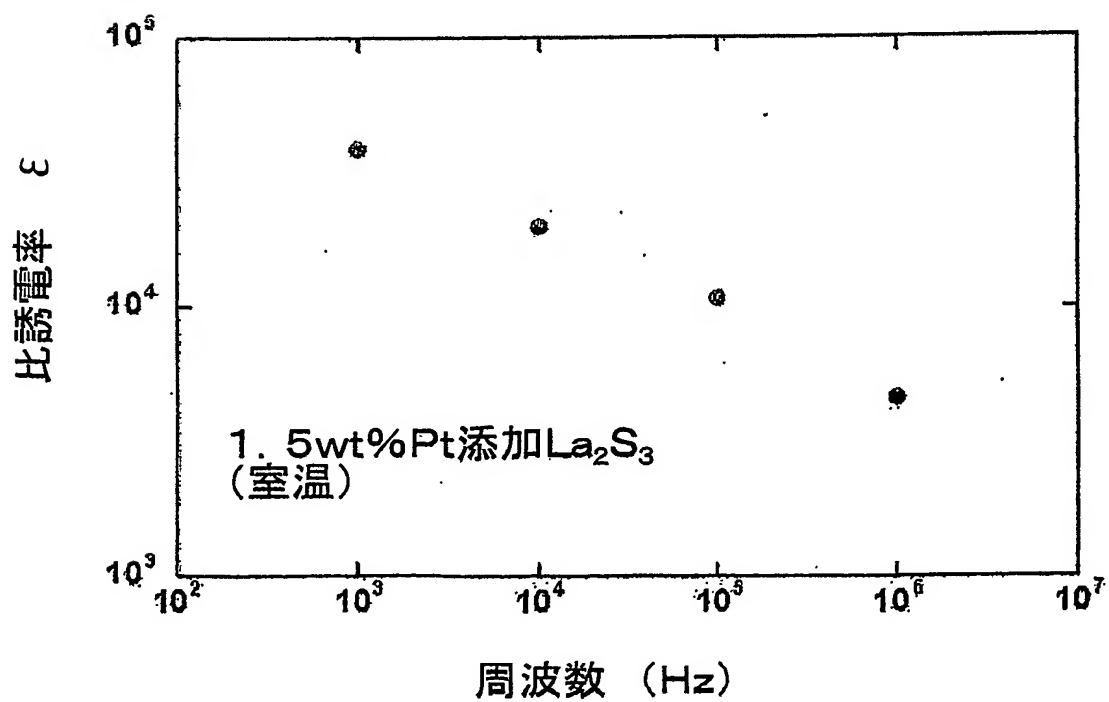
4. 請求の範囲第1項から請求の範囲第3項のいずれか一に記載の高誘電材料を用いたことを特徴とするコンデンサー。

1/2

第1図

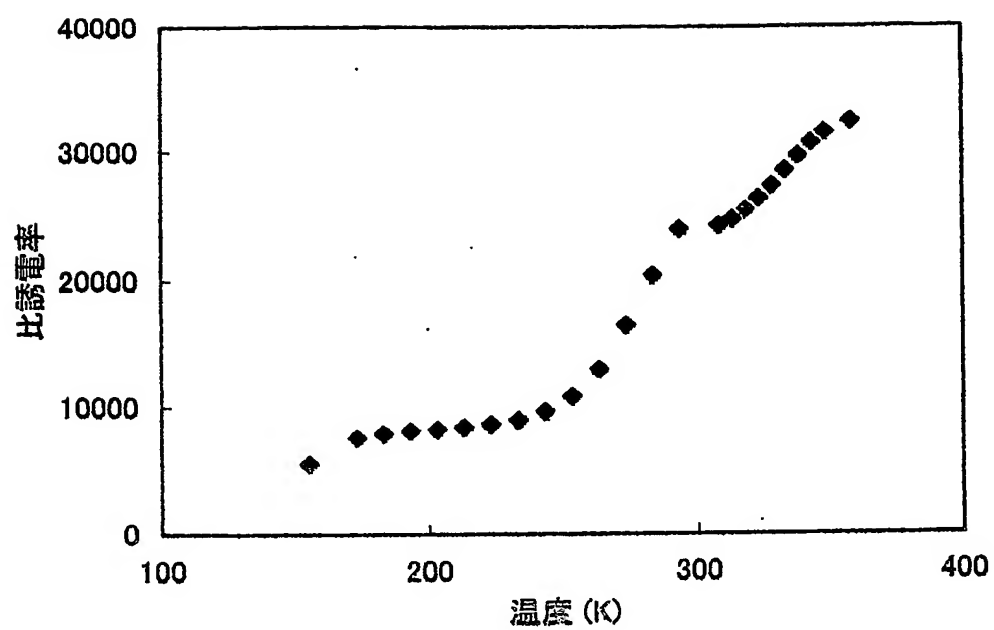


第2図



2/2

第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/547, H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/547, 35/50, H01G4/12, C01F17/00, H01B3/00-3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Yoichiro UEMURA et al., "Pd o Tenka shita La ₂ S ₃ Joatsu Shokettai no Netsuden Tokusei", The Physical Society of Japan Koen Gaiyoshu, Vol.56, No.2, separate Vol.4, 03 September, 2002 (03.09.02), page 530	1-3 4
A	Gubkin, A.N. et al., Synthesis and dielectric properties of lanthanum sulfide, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorgancheskie Materialy, Vol.9, No.9, 1973, pages 1511 to 1515	1-4
A	JP 2001-335367 A (Japan Science and Technology Corp.), 04 December, 2001 (04.12.01), Abstract & WO 01/87799 A1	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2004 (18.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C04B 35/547 H01G 4/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C04B 35/547 35/50 H01G 4/12 C01F 17/00 H01B 3/00-3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	上村 揚一郎 外3名, Pdを添加したLa ₂ S ₃ 常圧焼結体の熱電特性, 日本物理学会講演概要集, 第56巻第2号第4分冊, 2002. 09. 03, p. 530	1-3 4
A	Gubkin, A. N. et. al, Synthesis and dielectric properties of lanthanum sulfide, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorgancheskie Materialy, Vol. 9 No. 9, 1973, p. 1511-1515	1-4
A	JP 2001-335367 A (科学技術振興事業団) 2001. 12. 04, 要約 & WO 01/87799 A1	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791